

# RESIN COMPOSITION FOR TONER AND TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE

**Publication number:** JP8278662

**Publication date:** 1996-10-22

**Inventor:** MATSUNAGA SATOSHI; ONO MANABU; SHIMOJO MINORU; KONUMA TSUTOMU

**Applicant:** CANON KK

**Classification:**

- international: G03G9/087; G03G9/08; G03G9/087; G03G9/08; (IPC1-7): G03G9/087; G03G9/08

- European:

**Application number:** JP19950107049 19950407

**Priority number(s):** JP19950107049 19950407

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP8278662

**PURPOSE:** To provide a resin compsn. capable of giving a toner having satisfactory fixability even at the time of continuously forming a large number of copies and excellent in anti-offsetting property, blocking resistance and flowability. **CONSTITUTION:** A high mol.wt. resin compsn. and a low mol.wt. resin compsn. constitute the objective resin compsn. for a toner. The loss tangent (ratio of modulus of loss elasticity to modulus of storage elasticity) of each of the resin compsns. becomes max. at one or more kinds of temps. and becomes min. at one or more kinds of temps. in the temp. range of 50-150 deg.C and relations represented by formulae I, II are established. In the formula I, TPH, TPL and TPB are temps. at which the loss tangents of the high mol.wt. resin compsn., the low mol.wt. resin compsn. and the resin compsn. for a toner become max., respectively. In the formula II, TVH, TVL and TVB are temps. at which the loss tangents of the high m.p. resin compsn., the low mol.wt. resin compsn. and the resin compsn. for a toner become min., respectively.

$$\left| \frac{T_{PH} + T_{PL}}{2} - T_{PB} \right| \leq 20 \quad \text{I}$$

$$65 \leq T_{PL} \leq T_{PH} < T_{PB} < 150 \quad \text{II}$$

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

【物件名】

刊行物 3

補正 刊行物 3

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-278662

(43) 公開日 平成8年(1996)10月22日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/087			G 0 3 G 9/08	3 2 1
9/08				3 6 5

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願平7-107049	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成7年(1995)4月7日	(72) 発明者	松永 聡 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(72) 発明者	大野 学 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(72) 発明者	下條 稔 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 豊田 善雄 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー用樹脂組成物及び静電荷像現像用トナー

(57) 【要約】

【目的】 多量のコピーを連続してとっても良好な定着性を発揮し、耐オフセット性、耐ブロッキング性及び流動性に優れたトナーを得ることができるトナー用樹脂組成物を提供することにある。

【構成】 高分子量樹脂組成物及び低分子量樹脂組成物を有するトナー用樹脂組成物において、該トナー用樹脂組成物及びこれを構成する高分子量樹脂組成物と低分子量樹脂組成物の各々の損失弾性率と貯蔵弾性率の比である損失正接が50～150℃の範囲で極大となる温度及び極小となる温度が少なくともひとつ以上存在し、かつ下記式(1)及び(2)で示される関係が成立することを特徴とする。

【数1】

$$\text{式(1)} \quad \left| \frac{T_m + T_n}{2} - T_m \right| \leq 20$$

$$\text{式(2)} \quad 65 \leq T_n \leq T_m < T_n < 150$$

【式中、 $T_{PH}$ 、 $T_{PL}$ 、 $T_{PB}$ は各々、高分子量樹脂組成物、低分子量樹脂組成物及びこれらを有するトナー用樹脂組成物の損失正接が極大となる温度を示し、 $T_{VH}$ 、 $T_{VL}$ 、 $T_{VB}$ は各々、高分子量樹脂組成物、低分子量樹脂組成物及びこれらを有するトナー用樹脂組成物の損失正接が極小となる温度を示す。】

【添付書類】



(2)

特開平08-278662

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子量樹脂組成物及び低分子量樹脂組成物を有するトナー用樹脂組成物において、該トナー用樹脂組成物及びこれを構成する高分子量樹脂組成物と低分子量樹脂組成物の各々の損失弾性率と貯蔵弾性率の比である損失正接が50～150℃の範囲で極大となる温度及び極小となる温度が少なくともひとつ以上存在し、かつ下記式(1)及び(2)で示される関係が成立することを特徴とするトナー用樹脂組成物。

【数1】

$$\text{式(1)} \quad \left| \frac{T_m + T_n}{2} - T_m \right| \leq 20$$

$$\text{式(2)} \quad 65 \leq T_m \leq T_n < T_m < 150$$

【式中、 $T_{PH}$ 、 $T_{PL}$ 、 $T_{PB}$ は各々、高分子量樹脂組成物、低分子量樹脂組成物及びこれらを有するトナー用樹脂組成物の損失正接が極大となる温度を示し、 $T_{VH}$ 、 $T_{VL}$ 、 $T_{VB}$ は各々、高分子量樹脂組成物、低分子量樹脂組成物及びこれらを有するトナー用樹脂組成物の損失正接が極小となる温度を示す。】

【請求項2】 損失正接が極大となる温度以外にもサブピーク及び／またはショルダーを形成することを特徴とする請求項1に記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項3】 ワックスを含有することを特徴とする請求項1又は2に記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項4】 ワックスが異なる融点を有する2種のワックスを有し、相対的に融点の低いワックスの融点とトナー用樹脂組成物の損失正接が極大となる温度との間に下記式(3)の関係が成立し、かつ相対的に融点の高いワックスの融点とトナー用樹脂組成物の損失正接が極小となる温度との間に下記式(4)の関係が成立することを特徴とする請求項3に記載のトナー用樹脂組成物。

$$\text{式(3)} \quad |T_{WL} - T_{PB}| \leq 10$$

$$\text{式(4)} \quad |T_{WH} - T_{VB}| \leq 10$$

【式中、 $T_{WL}$ 、 $T_{WH}$ は各々、相対的に融点の低いワックスの融点及び相対的に融点の高いワックスの融点を示す。】

【請求項5】 高分子量樹脂組成物と低分子量樹脂組成物とを有する結着樹脂組成物及び着色剤を少なくとも含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該結着樹脂組成物及びこれを構成する高分子量樹脂組成物と低分子量樹脂組成物の各々の損失弾性率と貯蔵弾性率の比である損失正接が50～150℃の範囲で極大となる温度及び極小となる温度が少なくともひとつ以上存在し、かつ下記式(1)及び(2)で示される関係が成立することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【数2】

$$\text{式(1)} \quad \left| \frac{T_m + T_n}{2} - T_m \right| \leq 20$$

$$\text{式(2)} \quad 65 \leq T_m \leq T_n < T_m < 150$$

【式中、 $T_{PH}$ 、 $T_{PL}$ 、 $T_{PB}$ は各々、高分子量樹脂組成物、低分子量樹脂組成物及びこれらからなる結着樹脂組成物の損失正接が極大となる温度を示し、 $T_{VH}$ 、 $T_{VL}$ 、 $T_{VB}$ は各々、高分子量樹脂組成物、低分子量樹脂組成物及びこれらからなる結着樹脂組成物の損失正接が極小となる温度を示す。】

【請求項6】 ワックスがさらに含有されていることを特徴とする請求項5に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項7】 ワックスが異なる融点を有する2種のワックスを有し、相対的に融点の低いワックスの融点と結着樹脂組成物の損失正接が極大となる温度との間に下記式(3)の関係が成立し、かつ相対的に融点の高いワックスの融点と結着樹脂組成物の損失正接が極小となる温度との間に下記式(4)の関係が成立することを特徴とする請求項7に記載の静電荷像現像用トナー。

$$\text{式(3)} \quad |T_{WL} - T_{PB}| \leq 10$$

$$\text{式(4)} \quad |T_{WH} - T_{VB}| \leq 10$$

【式中、 $T_{WL}$ 、 $T_{WH}$ は各々、相対的に融点の低いワックスの融点及び相対的に融点の高いワックスの融点を示す。】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法の如き画像形成方法に用いられる静電荷像現像用トナーに好適な樹脂組成物及びこの樹脂組成物を結着樹脂組成物として含有する静電荷像現像用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報に記載されている如く多数の方法が知られている。一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙の如き転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧或いは溶剤蒸気により定着し、トナー画像を得るものである。

【0003】上述の最終工程であるトナー像を紙の如きシートに定着する工程に関して種々の方法や装置が開発されているが、現在最も一般的な方法は熱ローラーによる圧着加熱方式である。

【0004】加熱ローラーによる圧着加熱方式は、トナーに対し離型性を有する熱ローラーの表面と被定着シートのトナー像面を加圧下で接触しながら被定着シートを通過せしめることによりトナー像の定着を行なうものである。この方法は熱ローラーの表面と被定着シート上の

50

(3)

特開平08-278662

トナー像とが加圧下で接触するため、トナー像を被定着シート上に融着する際の熱効率が極めて良好であり、迅速に定着を行うことができる。

【0005】しかし、複写機やプリンターの機種によってそれぞれ異ったトナーが用いられているのが現状である。これは、主に定着速度及び定着温度の違いによるものである。加熱ローラー表面とトナー像とが熔融状態、加圧下で接触する為に、トナー像の一部が定着ローラー表面に付着・転移し、次の被定着シートにこれが再転移し、被定着シートを汚す、いわゆるオフセット現象が定着速度・温度の影響を大きく受ける為である。一般に定着速度が遅い場合は、加熱ローラー表面温度は低く、定着速度が速い場合は、加熱ローラー表面温度は高く設定されている。これは、トナーを定着させる為に加熱ローラーがトナーに与える熱量を、定着速度によらずば一定にすることによるものである。

【0006】しかし、被定着シート上のトナーは、何層かのトナー層を形成している為、特に定着速度が速く、加熱ローラー温度の高い系においては、加熱ローラーに接触するトナー層と、被定着シートに接触している最下層のトナー層の温度差が、非常に大となる為に、加熱ローラー温度が高い場合には、最上層のトナーがオフセット現象を起こし、加熱ローラー温度が低い場合は、最下層のトナーは十分に溶けない為に、被定着シートにトナーが定着せず低温オフセットという現象が起きる。

【0007】この問題を解決する方法として、定着速度が遅い場合には、定着時の圧力を上げ、被定着シートへのトナーのアンカーリングをさせる方法が、通常行われている。この方法だと、加熱ローラー温度をある程度下げることができ、最上層トナーの高温オフセット現象を防ぐことは可能となる。しかし、トナーにかかるせん断力が非常に大となる為に、被定着シートが定着ローラーに巻きつく、いわゆる巻きつきオフセットや、定着ローラーから被定着シートを分離する部材の分離あとが画像に出現したり、さらには、圧力が高いがゆえに、定着時にライン画像が押しつぶされたり、トナーが飛びちったりしてコピー画像の画質劣化を生じ易い。

【0008】従って、高速定着では、一般的には、低速定着の場合より熔融粘度の低いトナーを用い、加熱ローラー温度、定着圧力を下げることにより、高温オフセットや巻きつきオフセットを防止しつつ、定着させている。しかし、この様な熔融粘度の低いトナーを低速定着に用いると、低粘度がゆえに、高温でオフセット現象が発生する。

【0009】即ち、定着において、低速から高速まで適用できる定着温度領域の広い、耐オフセット性にすぐれたトナーがないのが現状である。

【0010】また、トナーの小粒径化により、画像の解像力や鮮映度を上げることはできても種々の問題が生じてくる。

【0011】先ず第一に根トナーの小粒径化により、ハーフトーン部の定着性が悪くなる。この現象は特に高速定着において、顕著である。これは、ハーフトーン部分のトナーののり量が少なく、被定着シートの凹部に転写されたトナーは、加熱ローラーから与えられる熱量が極めて少なく、さらに定着圧力も、被定着シートの凸部によって抑制される為に悪くなるからである。また、ハーフトーン部分で被定着シートの凸部に転写されたトナーは、トナー層厚が薄い為に、トナー粒子1個当りにかかるせん断力はトナー層厚の厚いベタ黒部分に比べ非常に大きいものとなり、オフセット現象が発生したり、低画質のコピー画像となる。

【0012】特開平1-128071号公報には、ポリエステル樹脂を結着樹脂とし、95℃で特定の貯蔵粘性率を有する電子写真現像用トナーが開示されているが、定着性、耐オフセット性ともに不充分である。

【0013】また、特開平4-353866号公報には、貯蔵弾性率の降下開始温度が100～110℃の範囲内にあり、150℃において特定の貯蔵弾性率を有し、損失弾性率のピーク温度が125℃以上であるレオロジー特性を示し、かつゲルパーミエーションクロマトグラム上は高分子量側及び低分子量側に各々ピークを有し2山となる電子写真用トナーが開示されているが、貯蔵弾性率、損失弾性率ともに小さすぎ、かつ損失弾性率のピーク温度が高すぎるため、低温定着性は改善されず、貯蔵弾性率、損失弾性率ともに低すぎるために、耐熱性が著しく悪いと予想され実用に耐えるものではない。

【0014】また、特開平6-59504号公報には、特定の構造を有するポリエステル樹脂をバインダー樹脂とするトナー組成物が70～120℃で特定の貯蔵弾性率を有し、130～180℃で特定の損失弾性率を有する静電荷現像用トナーが開示されているが、70～120℃の貯蔵弾性率は大きすぎ、130～180℃の損失弾性率は小さすぎるために磁性トナー、特に磁性体の含有量が相対的に増加している小粒径磁性トナーに用いた場合には低温定着性が達成されないばかりか、耐オフセット性に関しても不充分であり改善を求められている。

【0015】また、特開平5-173363号公報には、ゲルパーミエーションクロマトグラフィにより測定された分子量分布において、分子量の異なる2つ以上のピークを有し、特定のレオロジー特性を有するトナー用バインダーレジンが開示されているが、耐オフセット性には若干の改良効果がみられる可能性はあるものの定着性は改良されず、特に小粒径化されたトナーに用いられた場合には低温での定着性の不足が顕著となり改善を求められている。

【0016】また、トナー中に離型剤としてワックスを含有させることは既に知られており、例えば特開昭52

(4)

特開平08-278662

ー3304号公報、特開昭52-3305号公報、特開昭57-52574号公報等の技術が開示されている。

【0017】これらのワックス類は、トナーの定着時の性能、特に耐オフセット性の向上の為に用いられている。しかしながら、これらの性能を向上させる反面、耐ブロッキング性を悪化させたり、画像形成手段とのマッチングに問題を生じ、現像性に支障を来す。

【0018】また、定着時に低温領域から高温領域にかけて一層のワックス添加の効果を発揮させる為に2種類以上のワックスをトナー中に添加する技術が開示されている。例えば、特公昭52-3305号公報、特開昭58-215659号公報、特開昭62-10075号公報、特開平4-124676号公報、同299357号公報、同362953号公報、特開平5-197192号公報等の技術が開示されている。

【0019】しかし、これらのトナーにおいてもすべてのトナー性能を満足し得るものではなく、何らかの問題が生じていた。例えば、耐高温オフセット性や現像性には優れるが低温定着性に劣ったり、耐低温オフセット性に優れるが耐ブロッキング性に劣ったり、更には現像性の低下を招くなどの弊害があった。また、複数のワックス成分を用いるとトナー中での分散が不均一となり、トナーの帯電不良や現像器・現像スリーブ上での搬送不良や不均一コートの原因となり、画像上にカブリやブロットの如き画像欠陥を生じた。

【0020】これは、トナーの小粒径化が種々の理由によりトナーに含有される着色剤の含有量が増加される傾向にあるためであり、特に磁性体を着色剤として含有する磁性トナーにおいて顕著である。レオロジーの観点からすれば、トナーに含有される着色剤の増加は貯蔵弾性率及び損失弾性率の増大を意味し、トナーの性能の観点からは中速機以上のコピースピードを有する複写機において連続して数100枚以上のコピーをとる場合の定着性が著しく悪化する場合があり、改善を求められている。

【0021】以上の種々の問題点を解決するトナーは存在しないのが現状である。

【0022】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述の如き問題点を解決した静電荷像現像用トナー及びこのトナーに好適な樹脂組成物を提供するものである。

【0023】本発明の目的は、トナーの小粒径化及びこれに伴う着色剤、特に磁性体の含有量が増大しても良好な定着性を示す静電荷像現像用トナー及びこのトナーに好適な樹脂組成物を提供するものである。

【0024】本発明の目的は、数100枚以上におよぶ多量のコピーを連続して一度にとっても初期より最後の1枚まで良好な定着性を示す静電荷像現像用トナー及びこのトナーに好適な樹脂組成物を提供するものである。

【0025】本発明の目的は、低速から高速複写機に至

るまで、定着性が良好であり、かつ耐オフセット性、耐ブロッキング性、流動性にすぐれた静電荷像現像用トナー及びこのトナーに好適な樹脂組成物を提供するものである。

【0026】本発明の目的は、低速から高速複写機に至るまで、小粒径化してもハーフトーン部分においてすぐれた定着性を示し、かつ、良画質のコピー画像を得ることのできる静電荷像現像用トナー及びこのトナーに好適な樹脂組成物を提供するものである。

【0027】本発明の目的は、低速から高速複写機に至るまで、カブリがなく、高濃度のコピー画像が得られる静電荷像現像用トナー及びこのトナーに好適な樹脂組成物を提供するものである。

【0028】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、高分子量樹脂組成物及び低分子量樹脂組成物を有するトナー用樹脂組成物に関し、該トナー用樹脂組成物及びこれを構成する高分子量樹脂組成物と低分子量樹脂組成物の各々の損失弾性率と貯蔵弾性率の比である損失正接が50〜150℃の範囲で極大となる温度及び極小となる温度が少なくともひとつ以上存在し、かつ下記式(1)及び(2)で示される関係が成立することを特徴とする。

【0029】

【数3】

$$\text{式(1)} \quad \left| \frac{T_{\text{m}} + T_{\text{n}}}{2} - T_{\text{m}} \right| \leq 20$$

$$\text{式(2)} \quad 65 \leq T_{\text{m}} \leq T_{\text{m}} < T_{\text{m}} < 150$$

【0030】〔式中、 $T_{\text{PH}}$ 、 $T_{\text{PL}}$ 、 $T_{\text{PB}}$ は各々、高分子量樹脂組成物、低分子量樹脂組成物及びこれらを有するトナー用樹脂組成物の損失正接が極大となる温度を示し、 $T_{\text{VH}}$ 、 $T_{\text{VL}}$ 、 $T_{\text{VB}}$ は各々、高分子量樹脂組成物、低分子量樹脂組成物及びこれらを有するトナー用樹脂組成物の損失正接が極小となる温度を示す。〕

【0031】更に、本発明は、上記トナー用樹脂組成物を結着樹脂組成物として含有する静電荷像現像用トナーに関する。

【0032】本発明者の検討によれば、着色剤、特に磁性体の含有量が増加した小粒径化したトナーで熱ロール定着器を用いて良好な定着性と耐ブロッキング性を両立させ、かつ寒冷時においても複写機の電源投入直後から良好な定着性を示し、かつ数100枚以上の連続コピーしても最後まで良好な定着性を示すトナーを得るためには、従来から知られているレオロジー的特性を有する結着樹脂あるいはトナーを用いるだけでは不十分である。

【0033】すなわち、従来から知られているレオロジー的特性を指標にして改善されることが期待されるのは、せいぜい電源が投入されてある程度時間が経過した状態、換言すればスタンバイ状態にあり、上部ローラー（加熱ローラー）及び下部ローラー（加圧ローラー）が

(5)

特開平08-278662

充分に加熱されている状態での定着性に関するものであり、電源投入直後の下部ローラー（加圧ローラー）が充分に加熱されていない状態であったり、連続コピーを行なって下部ローラーの温度が低下した状態での定着性に関してはほとんど改善されていないのが現状である。

【0034】本発明は、損失弾性率（ $G''$ ）と貯蔵弾性率（ $G'$ ）の比（ $G''/G'$ ）である損失正接（以下、 $\tan \delta$ と称す）が50～150℃の温度範囲で極大値となる温度及び極小値となる温度が少なくともひとつ以上存在する高分子量樹脂組成物、低分子量樹脂組成物及びこれらの樹脂組成物を有するトナー用樹脂組成物であり、さらに $\tan \delta$ の極大となる温度と極小となる温度が式（1）及び式（2）で示される特定の関係を満足するものである。

【0035】

【数4】

$$\text{式(1)} \quad \left| \frac{T_{\text{PH}} + T_{\text{PL}}}{2} - T_{\text{PB}} \right| \leq 20$$

$$\text{式(2)} \quad 65 \leq T_{\text{VL}} \leq T_{\text{VB}} < T_{\text{VB}} < 150$$

【0036】【式中、 $T_{\text{PH}}$ 、 $T_{\text{PL}}$ 、 $T_{\text{PB}}$ は各々、高分子量樹脂組成物、低分子量樹脂組成物及びこれらを有するトナー用樹脂組成物の損失正接が極大となる温度を示し、 $T_{\text{VH}}$ 、 $T_{\text{VL}}$ 、 $T_{\text{VB}}$ は各々、高分子量樹脂組成物、低分子量樹脂組成物及びこれらを有するトナー用樹脂組成物の損失正接が極小となる温度を示す。】

【0037】式（1）は高分子量樹脂組成物、低分子量樹脂組成物及びこれらの樹脂組成物を有するトナー用樹脂組成物の $\tan \delta$ の極大となる温度の関係を示すものであり、これは20℃以下であればよいが、好ましくは15℃以下となる場合であり、更に好ましくは10℃以下となる場合である。

【0038】もし、式（1）が20℃を超える場合には本発明の目的のひとつである低温定着性を達成することができないか、または耐ホットオフセット性を著しく悪化する場合があり好ましくない。

【0039】式（2）は高分子量樹脂組成物、低分子量樹脂組成物及びこれらの樹脂組成物を有するトナー用樹脂組成物の $\tan \delta$ が極小となる温度の関係を示すものであり、これは65～150℃となればよいが、好ましくは71～146℃となる場合であり、更に好ましくは76～143℃となる場合である。

【0040】もし、式（2）が65℃未満となる場合には耐ホットオフセット性が著しく悪化する場合がある。また、式（2）が150℃以上となる場合には耐ホットオフセット性は良好となるが、同時に最低定着温度も上昇し本発明の目的を達成することはできない。

【0041】本発明者らの検討によれば $\tan \delta$ が極大となる温度は、樹脂組成物がガラス状態から熱変形可能な状態へと転移する温度に相当するものであるが、示差

熱分析測定装置（DSC測定装置）で測定されるガラス転移温度とは異なるものである。また、JIS等で規定される熱変形温度とも異なるものである。 $\tan \delta$ が極大となる温度は、その温度で樹脂組成物を構成する高分子鎖のミクロブラウン運動が活発化していることを示している。具体的にはトナー用結着樹脂に用いられた場合にはトナーの最低定着温度と密接に関係し、低温定着性の評価の尺度となるものである。

【0042】高分子量樹脂組成物の $\tan \delta$ が極大となる温度（以下、 $T_{\text{PH}}$ と称す）は60～80℃であればよく、好ましくは62～78℃となる場合であり、更に好ましくは63～77℃となる場合である。もし、 $T_{\text{PH}}$ が60℃未満となる場合にはトナー用樹脂組成物に含有させた場合にトナーの耐ホットオフセット性が著しく不良となり、 $T_{\text{PH}}$ が80℃を超える場合にはトナーの低温定着性を達成できない可能性がある。

【0043】低分子量樹脂組成物の $\tan \delta$ が極大となる温度（以下、 $T_{\text{PL}}$ と称す）は65～85℃であればよく、好ましくは67～83℃となる場合であり、更に好ましくは69～82℃となる場合である。もし、 $T_{\text{PL}}$ が65℃未満となる場合はトナー用樹脂組成物に含有させた場合にトナーの耐ホットオフセット性が著しく不良となり、 $T_{\text{PL}}$ が95℃を超える場合にはトナーの低温定着性を達成できない可能性がある。

【0044】また、上記高分子量樹脂組成物と低分子量樹脂組成物を有する本発明のトナー用樹脂組成物の $\tan \delta$ が極大となる温度（以下、 $T_{\text{PB}}$ と称す）は63～83℃であればよく、好ましくは65～80℃となる場合であり、更に好ましくは68～78℃となる場合である。もし、 $T_{\text{PB}}$ が63℃未満となる場合にはトナーの耐ホットオフセット性が不良となり、 $T_{\text{PB}}$ が83℃を超える場合にはトナーの低温定着性を達成できない。

【0045】また、 $\tan \delta$ が極小となる温度では、樹脂組成物は外部から力を加えなくても流動し変形しやすい状態にあることを示し、これは樹脂組成物の分子量及び／または架橋結合に依存する。具体的にはトナー用結着樹脂に用いられた場合にはトナーの最高定着温度、すなわちホットオフセットと密接に係るものである。

【0046】従って、 $\tan \delta$ が極大となる温度は $\tan \delta$ が極小となる温度より低いものであり、両者の温度差は低分子量樹脂組成物では4～20℃であればよく、好ましくは5～17℃となる場合であり、更に好ましくは6～15℃となる場合である。もし両者の温度差が4℃未満かあるいは明確な極大及び／または極小を示さない場合には、これを含有するトナー用樹脂組成物は併用する高分子量樹脂組成物によらずトナーの低温定着性は若干良好となる可能性があるものの、耐ホットオフセット性が著しく悪化し好ましくない。また、もし、両者の温度差が20℃を超える場合には、トナーの低温定着性を著しく阻害することになり好ましくない。

(6)

特開平08-278662

【0047】同様にして、高分子量樹脂組成物では、30～60℃であればよく、好ましくは32～57℃となる場合であり、更に好ましくは35～55℃となる場合である。もし、30℃未満となる場合にはトナーの耐ホットオフセット性を著しく悪化させ、60℃を超える場合にはトナーの低温定着性を阻害し好ましくない。

【0048】上記高分子量樹脂組成物及び低分子量樹脂組成物を有するトナー用樹脂組成物では35～67℃であればよく、好ましくは40～66℃となる場合であり、更に好ましくは42～65℃となる場合である。もし、35℃未満となる場合にはトナーの低温定着性は若干改良されるものの耐ホットオフセット性が著しく悪化し、67℃を超える場合には耐ホットオフセット性は若干改良されるものの低温定着性を達成することができない。

【0049】本発明のトナー用樹脂組成物においては、ワックスを含有することができ、その場合にはワックスが異なる融点を有する2種のワックスからなり、相対的に融点の低いワックスの融点と樹脂組成物の損失正接が極大となる温度との間に下記式(3)の関係が成立し、かつ相対的に融点の高いワックスの融点と樹脂組成物の損失正接が極小となる温度との間に下記式(4)の関係が成立する。

【0050】式(3)  $|T_{WL} - T_{PB}| \leq 10$

式(4)  $|T_{WH} - T_{VB}| \leq 10$

【0051】[式(3)、 $T_{WL}$ 、 $T_{WH}$ は各々、相対的に融点の低いワックスの融点及び相対的に融点の高いワックスの融点を示す。]

【0052】本発明者らの検討によれば、本発明のトナー用樹脂組成物の目的のひとつである低温定着性を実現するためには融点が相異なり、かつこれらのワックスの融点が式(3)及び式(4)であらわされる関係を満足するときに最も効果的に発揮されることを見出した。

【0053】相対的に融点の低いワックス(以下、低融点ワックスと称す)の融点(以下、 $T_{WL}$ と称す)は55～90℃であればよく、好ましくは60～87℃となる場合であり、更に好ましくは62～85℃となる場合である。もし、 $T_{WL}$ が55℃未満となればトナーの耐ホットオフセット性が著しく不良となり、90℃を超える場合には低温定着を達成することができない。

【0054】また、相対的に融点の高いワックス(以下、高融点ワックスと称す)の融点(以下、 $T_{WH}$ と称す)は95～155℃であればよく、好ましくは97～145℃となる場合であり、更に好ましくは100～140℃となる場合である。もし、 $T_{WH}$ が95℃未満となる場合にはトナーの耐ホットオフセット性が不良となる可能性があり、 $T_{WH}$ が155℃を超える場合にはトナーの低温定着性を阻害する可能性があり好ましくない。

【0055】式(3)は低融点ワックスの融点とワックスを含有しないトナー用樹脂組成物の $\tan \delta$ が極大となる温度との関係を示すものであり、これは10℃以下

であればよく、好ましくは8℃以下となる場合であり、更に好ましくは6℃以下となる場合である。もし、式(3)が10℃を超える場合にはトナーの耐ホットオフセット性が著しく不良となるか、低温定着性が著しく阻害されるかのいずれかであり本発明の目的を達成できない。

【0056】式(4)は高融点ワックスの融点とワックスを含有しないトナー用樹脂組成物の $\tan \delta$ が極小となる温度との関係を示すものであり、これは10℃以下であればよく、好ましくは25℃以下となる場合であり、更に好ましくは8℃以下となる場合である。もし、式(4)が10℃を超える場合にはトナーの低温定着性が阻害される可能性が大きく好ましいものではない。

【0057】本発明のトナー用樹脂組成物を用いて、本発明のトナーに好ましく用いられる高融点ワックス及び低融点ワックスを含有するトナーの $\tan \delta$ が極大となる温度(以下、 $T_{PT}$ と称す)と $T_{PB}$ 及びトナーの $\tan \delta$ が極小となる温度(以下、 $T_{VT}$ と称す)と $T_{VB}$ の間には以下に示す式(5)及び式(6)が成立する。

【0058】式(5)  $|T_{PB} - T_{PT}| \leq 10$

式(6)  $0 \leq T_{VB} - T_{VT} \leq 20$

【0059】式(5)は10℃を超える場合にはトナーの耐ブロッキング性が著しく悪化するかまたは低温定着性が著しく損なわれる場合があり好ましくない。式

(5)は10℃以下であればよく、好ましくは8℃以下となる場合であり、更に好ましくは6℃以下となる場合である。

【0060】式(6)は20℃を超える場合にはトナーの耐ホットオフセット性が著しく悪化する場合があり好ましくない。式(6)は20℃以下であればよく、好ましくは18℃以下となる場合であり、更に好ましくは15℃以下となる場合である。

【0061】本発明のトナー用樹脂組成物において、これに含有される高分子量樹脂組成物の製造法としては乳化重合法及び懸濁重合法がある。

【0062】このうち、乳化重合法は、水にほとんど不溶の単量体(モノマー)を乳化剤で小さい粒子として水相中に分散させ、水溶性の重合開始剤を用いて重合を行う方法である。この方法では反応熱の調節が容易であり、重合の行われる相(重合体と単量体からなる油相)と水相とが別であるから停止反応速度が小さく、その結果重合速度が大きく、高重合度のものが得られる。更に、重合プロセスが比較的簡単であること、及び重合生成物が微細粒子であるために、トナーの製造において、着色剤及び荷電制御剤その他の添加物の混合が容易であること等の理由から、トナー用バインダー樹脂の製造方法として有利な点がある。

【0063】しかし、添加した乳化剤のため生成重合体が不純になり易く、重合体を取り出すには塩析などの操作が必要で、この不便を避けるためには懸濁重合が好都

(7)

特開平08-278662

合である。

【0064】懸濁重合においては、水系溶媒100重量部に対して、モノマー100重量部以下（好ましくは10～90重量部）で行うのが良い。使用可能な分散剤としては、メタクリル酸メチルと3-ナトリウムスルホプロピルメタクリル酸の共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分ケン化物、リン酸カルシウム等が用いられ、水系溶媒に対するモノマー量等で適当量があるが、一般に水系溶媒100重量部に対して0.05～1重量部で用いられる。重合温度は50～95℃が適当であるが、使用する開始剤、目的とするポリマーによって適宜選択すべきである。

【0065】本発明において、トナー用樹脂組成物の製造に用いられる重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤として使用可能なものすべてを使用することができ、モノマー100重量部に対し0.05～20重量部用いられる。

【0066】例えば、2, 2'-アゾビスイソプロピロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルブチロニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサノールカルボニトリル)、2-(カーバモイルアゾ)-イソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2-フェニルアゾ-2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、メチルエチルケトンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、シクロヘキサノールパーオキシドなどのケトンパーオキシド類、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、1, 1-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキサン、t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルクロミルパーオキシド、ジクロミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、イソブチルパーオキシド、オクタノールパーオキシド、デカノールパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノールパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、m-トリオイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-メトキシイソプロピルパーオキシジカーボ

ネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエイト、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエイト、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシベンゾエイト、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシアリルカーボネート、t-アミルパーオキシ2-エチルヘキサノエイト、ジ-t-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-t-ブチルパーオキシアゼレート等があげられる。

【0067】本発明において、高分子量樹脂組成物の製造に好ましく用いられる重合開始剤としては、例えばベンゾイルパーオキシド、2, 2'-アゾビスイソプロピロニトリル、ラウロイルパーオキシド、t-アミルパーオキシ2-エチルヘキサノエイト、ジクロミルパーオキシド、t-ブチルパーオキシクメン等の単官能重合開始剤及び1, 1-ジ-t-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキサン、ジ-t-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-t-ブチルパーオキシアゼレート、2, 2-ビス(4, 4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、t-ブチルパーオキシアリルカーボネート等の多官能重合開始剤があげられる。

【0068】これらの多官能性重合開始剤は、単独使用及び併用使用が可能であるが、トナー用バインダーとして要求される種々の性能を満足する為には、該多官能性重合開始剤の半減期10時間を得る為の分解温度よりも低いそれを有する重合開始剤と併用することが好ましい。

【0069】具体的には、ベンゾイルパーオキシド、1, 1-ジ(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4, 4-ジ(t-ブチルパーオキシ)バレレート、ジクロミルパーオキシド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、t-ブチルパーオキシクメン、ジ-t-ブチルパーオキシド等の有機過酸化物、アゾビスイソプロピロニトリル、ジアゾアミノアゾベンゼン等のアゾおよびジアゾ化合物が利用出来る。

【0070】これらの重合開始剤はモノマー100重量部に対して0.05～2重量部用いることができる。

【0071】また、本発明において、高分子量樹脂組成物の分子量を調整するために連鎖移動剤を使用することもできる。連鎖移動剤としては、 $\alpha$ -メチルスチレンジイマー、n-ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸2-エチルヘキシル、n-オクタメルカプタン等が挙げられ、好ましくは $\alpha$ -メチルスチレンジイマー、n-



(8)

特開平08-278662

ドデシルメルカプタンである。

【0072】本発明において、低分子量樹脂組成物の製造法としては公知の方法を用いることが出来る。しかし、塊状重合法では、高温で重合させて停止反応速度を速めることで、低分子量の重合体を得ることが出来るが、反応をコントロールしにくい問題点がある。その点、溶液重合法では、溶媒によるラジカルの連鎖移動の差を利用して、また、開始剤量や反応温度を調整することで低分子量重合体を温和な条件で容易に得ることが出来る。本発明で用いる樹脂組成物中の低分子量体を得るには好ましい。特に、開始剤使用量を最小限に抑え、開始剤残渣の影響を極力抑えるという意味で、加圧条件下での溶液重合法も有効である。

【0073】また、重合開始剤としては高分子量樹脂組成物の製造に用いたものと同様のものを使用できる。

【0074】本発明において、高分子量樹脂組成物及び低分子量樹脂組成物に用いられるモノマーとしては例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレンの如きスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きエチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエンの如き不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、沸化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアaryl、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如き $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアaryl、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンの如きビニルケトン類；*N*-ビニルピロール、*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルインドール、*N*-ビニルピロリドンの如き*N*-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニ

リル、アクリルアミドの如きアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体；前述の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のエステル、二塩基酸のジエステル類が挙げられる。

【0075】また、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸の如き不飽和二塩基酸；マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物の如き不飽和二塩基酸無水物；マレイン酸メチルハーフエステル、マレイン酸エチルハーフエステル、マレイン酸ブチルハーフエステル、シトラコン酸メチルハーフエステル、シトラコン酸エチルハーフエステル、シトラコン酸ブチルハーフエステル、イタコン酸メチルハーフエステル、アルケニルコハク酸メチルハーフエステル、フマル酸メチルハーフエステル、メサコン酸メチルハーフエステルの如き不飽和二塩基酸のハーフエステル；ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸の如き不飽和二塩基酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸の如き $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸；クロトン酸無水物、ケイヒ酸無水物の如き $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸無水物、該 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸と低級脂肪酸との無水物；アルケニルマロン酸、アルケニルグルタル酸、アルケニルアジピン酸、これらの酸無水物及びこれらのモノエステルなどのカルボキシル基を有するモノマーが挙げられる。

【0076】また、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸エステル類、4-(1-ヒドロキシ-1-メチルブチル)スチレン、4-(1-ヒドロキシ-1-メチルヘキシル)スチレン等ヒドロキシル基を有するモノマーが挙げられる。

【0077】本発明において、高分子量樹脂組成物のガラス転移温度（以下、 $T_g$ と称す）は48～75℃であればよく、好ましくは50～73℃となる場合であり、更に好ましくは52～68℃となる場合である。もし、 $T_g$ が48℃未満となる場合にはトナーの耐ブロッキング性が不良となりやすく好ましくない。また、 $T_g$ が75℃を超える場合にはトナーの低温定着性が不良となり好ましくない。

【0078】また、重量平均分子量（以下、 $M_w$ と称す）は40万～300万であればよく、好ましくは55万～200万となる場合であり、更に好ましくは65万～170万となる場合である。数平均分子量（以下、 $M_n$ と称す）は2万～200万であればよく、好ましくは3万～130万となる場合であり、更に好ましくは3.5万～100万となる場合である。 $M_w/M_n$ は使用する重合開始剤の影響を強くうけ、例えば単官能重合開始剤を主成分として使用する場合には、少量の他の単官能重合開始剤または多官能重合開始剤を併用する場合を含めて1.5～1.0であればよく、好ましくは2.0～7.0となる場合であり、更に好ましくは2.3～5.

(9)

特開平08-278662

0となる場合である。

【0079】また、多官能重合開始剤を主成分として使用する場合には、少量の単官能重合開始剤または他の多官能重合開始剤を併用する場合を含めて $M_w/M_n$ は2.0~2.0であればよく、好ましくは2.5~1.5となる場合であり、更に好ましくは3~1.0となる場合である。

【0080】本発明において、低分子量樹脂組成物の $T_g$ は50~80℃であればよく、好ましくは53~75℃となる場合であり、更に好ましくは55~72℃となる場合である。もし、 $T_g$ が50℃未満となる場合にはトナーの耐ブロッキング性が不良となりやすく好ましくない。また、 $T_g$ が80℃を超える場合にはトナーの低温定着性が不良となり好ましくない。

【0081】また、 $M_w$ は3000~5万であればよく、好ましくは5000~4万となる場合であり、更に好ましくは6000~28000となる場合である。 $M_n$ は1000~35000であればよく、好ましくは2000~22000となる場合であり、更に好ましくは3300~15000となる場合である。 $M_w/M_n$ は1.5~4.0であればよく、好ましくは1.7~2.0となる場合であり、更に好ましくは1.8~8となる場合である。

【0082】本発明において、トナー用樹脂組成物は高分子量樹脂組成物と低分子量樹脂組成物を任意の比率で混合して調製することができ、重量比で各々10:90~50:50であれば本発明の目的を達成できるが、好ましくは15:85~45:55となる場合であり、更に好ましくは20:80~43:57となる場合である。

【0083】また、トナー用樹脂組成物の $T_g$ は50~77℃であればよく、好ましくは52℃~70℃、更に好ましくは55~68℃となる場合である。

【0084】また、トナー用樹脂組成物の $M_w$ は15万~60万であればよく、好ましくは16万~55万となる場合であり、更に好ましくは17万~50万となる場合である。 $M_n$ は2000~20000であればよく、好ましくは2500~15000となる場合であり、更に好ましくは3000~11000となる場合である。 $M_w/M_n$ は4~200であればよく、好ましくは15~150となる場合であり、更に好ましくは17~100となる場合である。

【0085】本発明のトナー用樹脂組成物に含有させることができるワックスとしては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックス、また、酸化ポリエチレンワックスなどの脂肪族炭化水素系ワックスの酸化物、または、それらのブロック共重合物；カルナバワックス、サゾールワックス、モンタン酸エステルワックスなどの脂肪酸エステル

を主成分とするワックス類、及び脱酸カルナバワックスなどの脂肪酸エステル類を一部または全部を脱酸化したものなどが挙げられる。さらに、パルミチン酸、ステアリン酸、モンタン酸、あるいは更に長鎖のアルキル基を有する長鎖アルキルカルボン酸類などの、飽和直鎖脂肪酸類、ブランジン酸、エリオステアリン酸、バリナリン酸などの不飽和脂肪酸類、ステアリンアルコール、アラキルアルコール、ペヘニルアルコール、カルナウビルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール、あるいは更に長鎖のアルキル基を有する長鎖アルキルアルコール類などの飽和アルコール類、ソルビトールなどの多価アルコール類、リノール酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミドなどの脂肪酸アミド類、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミドなどの飽和脂肪酸ビスアミド類、エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N, N'-ジオレイルセバシン酸アミドなどの、不飽和脂肪酸アミド類、m-キシレンビスステアリン酸アミド、N, N'-ジステアリルイソフタル酸アミドなどの芳香族系ビスアミド類、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩（一般に金属石けんといわれているもの）、また、脂肪酸炭化水素系ワックスにスチレンやアクリル酸などのビニル系モノマーを用いてグラフト化させたワックス類、また、ペヘニン酸モノグリセリドなどの脂肪酸と多価アルコールの部分エステル化物、また、植物性油脂の水素添加などによって得られるヒドロキシル基を有するメチルエステル化合物などが挙げられる。

【0086】本発明において、好ましく用いられる低融点ワックス成分としては分岐の少ない長鎖アルキル基を有する炭化水素からなり、具体的には例えばアルキレンを高圧下でラジカル重合あるいは低圧下でチーグラー触媒で重合した低分子量のアルキレンポリマー、高分子量のアルキレンポリマーを熱分解して得られるアルキレンポリマー、一酸化炭素、水素からなる合成ガスからアーゲ法により得られる炭化水素の蒸留残分から、あるいはこれらを水素添加して得られる合成炭化水素などのワックスがよい。更に、プレス発汗法、溶剤法、真空蒸留の利用や分別結晶方式により炭化水素ワックスの分別を行ったものがより好ましく用いられる。母体としての炭化水素は、金属酸化物系触媒（多くは2種以上の多元系）を使用した、一酸化炭素と水素の反応によって合成されるもの、例えばジントール法、ヒドロコール法（流動触媒床を使用）、あるいはワックス状炭化水素が多く得られるアーゲ法（固定触媒床を使用）により得られる。

【0087】また、上記長鎖アルキル基は末端の一部が水酸基及び水酸基から誘導される感応基、例えばカルボ

(10)

特開平08-278662

キシル基、エステル基、エトキシ基、スルホニル基等で置換されていてもよい。長鎖アルキルアルコールは例えば、次の製法により得られる。すなわち、エチレンをチーグラー触媒を用いて重合し重合終了後、酸化して、触媒金属とポリエチレンとのアルコキシドを生成する。この後、加水分解することにより、長鎖アルキルアルコールを得る。この様にして得られた長鎖アルキルアルコールは、分岐が少なく小さく、さらに分子量分布がシャープであり、本発明の目的にそったものである。

【0088】本発明において好ましく用いられる高融点ワックス成分としては分岐の少ない長鎖アルキル基を有する炭化水素からなり、具体的には、例えばアルキレンを高圧下でラジカル重合あるいは低圧下でチーグラー触媒で重合した低分子量のアルキレンポリマー、高分子量のアルキレンポリマーを熱分解して得られるアルキレンポリマー、一酸化炭素、水素からなる合成ガスからアーゲ法により得られる炭化水素の蒸留残分から、あるいはこれらを水素添加して得られる合成炭化水素などのワックスがよい。

【0089】また、上記長鎖アルキル基は末端の一部が水酸基及び水酸基から誘導される官能基、例えばカルボキシ基、エステル基、エトキシ基、スルホニル基等で置換されていてもよい。長鎖アルキルアルコールは例えば、次の製法により得られる。すなわち、エチレンをチーグラー触媒を用いて重合し重合終了後、酸化して、触媒金属とポリエチレンとのアルコキシドを生成する。この後、加水分解することにより、長鎖アルキルアルコールを得る。この様にして得られた長鎖アルキルアルコールは、分岐が少なく小さく、さらに分子量分布がシャープであり、本発明の目的にそったものである。

【0090】本発明において好ましく用いられる低融点ワックスの分子量は300～1000のMwを有し、好ましくは350～900となる場合であり、またMw/Mnは2.8以下、好ましくは2.3以下、最も好ましくは1.5以下となる場合である。また、高融点ワックスの分子量は500～15000のMwを有し、好ましくは650～10000となる場合であり、また、Mw/Mnは3.0以下、好ましくは2.5以下、最も好ましくは1.5以下となる場合である。各々のワックス成分の分子量分布を特定することにより該ワックス成分間の相互作用が迅速に発現する様になり、トナーに求められる上記の如き諸特性が大幅に向上する。

【0091】本発明において低融点ワックス成分と高融点ワックス成分は、更には、本発明のワックス組成物の分子量分布はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定される(測定条件・方法は後述)。

【0092】本発明のワックス組成物には必要に応じて酸化防止剤を添加しても良い。酸化防止剤としては、フェノール系化合物、アミン系化合物、硫黄系化合物及び

燐系化合物等の公知のものを用いることが出来る。これらの化合物は0.5重量%以下で使用される。0.5重量%を超えて使用するとトナーの耐オフセット性や耐ブロッキング性に問題を生じたり、トナーの帯電特性や画像形成装置とのマッチングに支障を来す原因となる。更には、加熱定着時の異臭発生の原因となる場合があり好ましくない。

【0093】本発明において好ましく用いられる低融点ワックスと高融点ワックスの組合せとしては、例えば以下に挙げる組合せがある。

【0094】(1) 低融点炭化水素ワックスと高融点炭化水素ワックスの組合せ：低融点炭化水素ワックスは分岐の少ない長鎖アルキル基であり、融点70～90℃、Mw=400～700、Mw/Mn=2.0以下となるものである。

【0095】高融点炭化水素ワックスは分岐の少ない長鎖アルキル基であり、融点95～130℃、Mw=800～2500、Mw/Mn=5.0以下となるものである。

【0096】(2) 低融点炭化水素ワックスと高融点置換アルキル系ワックスの組合せ：低融点ワックスは上記(1)で示した低融点炭化水素系ワックスと同様のものを使用する。

【0097】高融点置換アルキル系ワックスは分岐の少ない長鎖アルキル基を有し、末端もしくは分子内の一部に水素原子以外の置換基を有し、置換基としては水酸基及び/またはカルボキシ基であり、置換基を有するアルキル基が全ワックス中の50重量%以上含有される。融点95～130℃、Mw=800～5000、Mw/Mn=2.0以下となるものである。

【0098】(3) 低融点置換アルキル系ワックスと高融点炭化水素ワックスの組合せ：低融点置換アルキル系ワックスは分岐の少ない長鎖アルキル基を有し、末端もしくは分子内の一部に水素原子以外の置換基を有し、置換基は水酸基及び/またはカルボキシ基であり、置換基を有するアルキル基が全ワックス中の40重量%以上含有される。融点は70～90℃、Mw=400～700、Mw/Mn=2.0以下となるものである。

【0099】高融点炭化水素ワックスは前記(1)で示した高融点炭化水素ワックスと同様のものを使用できる。

【0100】(4) 低融点置換アルキル系ワックスと高融点置換アルキル系ワックスの組合せ：低融点置換アルキル系ワックスは上記(3)で示した低融点アルキル系ワックスと同様のものを使用できる。

【0101】高融点置換アルキル系ワックスは前記(2)で示した高融点置換アルキル系ワックスと同様のものを使用できる。

【0102】今日、当該技術分野で知られている荷電制御剤としては、以下のものが挙げられる。

(11)

特開平08-278662

【0103】例えば有機金属錯体、キレート化合物が有効である。モノアゾ金属錯体、芳香族ヒドロキシカルボン酸、金属錯体、芳香族ジカルボン酸系の金属錯体が挙げられる。他には、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノールのフェノール誘導体類が挙げられる。また、イミダゾール化合物も有効である。

【0104】本発明のトナーを磁性トナーとして用いる場合、磁性トナーに含まれる磁性材料としては、マグネタイト、マグヘマイト、フェライト等の酸化鉄、及び他の金属酸化物を含む酸化鉄；Fe、Co、Niのような金属、あるいは、これらの金属とAl、Co、Cu、Pb、Mg、Ni、Sn、Zn、Sb、Be、Bi、Cd、Ca、Mn、Se、Ti、W、Vのような金属との合金、およびこれらの混合物等が挙げられる。

【0105】磁性材料としては、従来、四三酸化鉄( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、三三酸化鉄( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )、酸化鉄亜鉛( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ )、酸化鉄イットリウム( $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ )、酸化鉄カドミウム( $\text{CdFe}_2\text{O}_4$ )、酸化鉄ガドリウム( $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ )、酸化鉄銅( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ )、酸化鉄鉛( $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ )、酸化鉄ニッケル( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ )、酸化鉄ネオジム( $\text{NdFe}_2\text{O}_3$ )、酸化鉄バリウム( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ )、酸化鉄マグネシウム( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ )、酸化鉄マンガニウム( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ )、酸化鉄ランタン( $\text{LaFeO}_3$ )、鉄粉(Fe)、コバルト粉(Co)、ニッケル粉(Ni)等が知られているが、本発明によれば、上述した磁性材料を単独で或いは2種以上の組合せで選択使用する。本発明の目的に特に好適な磁性材料は、四三酸化鉄又は $\gamma$ -三三酸化鉄の微粉末である。

【0106】これらの強磁性体は平均粒径が0.1~2 $\mu\text{m}$ 程度で、10Kエルステッド印加での磁気特性が抗磁力20~150エルステッド飽和磁化50~200 $\text{emu/g}$ (好ましくは50~100 $\text{emu/g}$ )、残留磁化2~20 $\text{emu/g}$ のものが望ましい。

【0107】結着樹脂100重量部に対して、磁性体10~200重量部、好ましくは20~150重量部使用するのが良い。

【0108】また、一成分、二成分を問わず着色剤としては、カーボンブラック、チタンホワイトやその他あらゆる顔料及び/又は染料を用いることができる。例えば本発明のトナーを磁性カラートナーとして使用する場合には、染料としては、C. I. ダイレクトレッド1、C. I. ダイレクトレッド4、C. I. アシッドレッド1、C. I. ベーシックレッド1、C. I. モーダントレッド30、C. I. ダイレクトブルー1、C. I. ダイレクトブルー2、C. I. アシッドブルー9、C. I. アシッドブルー15、C. I. ベーシックブルー3、C. I. ベーシックブルー5、C. I. モーダントブルー7、C. I. ダイレクトグリーン6、C. I. ベー

シックグリーン4、C. I. ベーシックグリーン6等がある。顔料としては、黄鉛、カドミウムイエロー、ミネラルファストイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエローS、ハンザイエローG、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ、赤口黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、ベンジジンオレンジG、カドミウムレッド、パーマネントレッド4R、ウオッチングレッドカルシウム塩、エオシンレーキ、ブリリアントカーミン3B、マンガニン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、インダンスレンブルーBC、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンG等がある。

【0109】また、本発明のトナーを二成分フルカラー用トナーとして使用する場合には、次の様なものが挙げられる。マゼンタ用着色顔料としては、C. I. ピグメントレッド1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 38, 39, 40, 41, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 60, 63, 64, 68, 81, 83, 87, 88, 89, 90, 112, 114, 122, 123, 163, 202, 206, 207, 209、C. I. ピグメントバイオレット19、C. I. バットレッド1, 2, 10, 13, 15, 23, 29, 35等が挙げられる。

【0110】かかる顔料を単独で使用しても構わないが、染料と顔料と併用してその鮮明度を向上させた方がフルカラー画像の画質の点からより好ましい。かかるマゼンタ用染料としては、C. I. ソルベントレッド1, 3, 8, 23, 24, 25, 27, 30, 49, 81, 82, 83, 84, 100, 109, 121、C. I. ディスパースレッド9、C. I. ソルベントバイオレット8, 13, 14, 21, 27、C. I. ディスパースバイオレット1等の油溶染料、C. I. ベーシックレッド1, 2, 9, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 22, 23, 24, 27, 29, 32, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40、C. I. ベーシックバイオレット1, 3, 7, 10, 14, 15, 21, 25, 26, 27, 28等の塩基性染料が挙げられる。

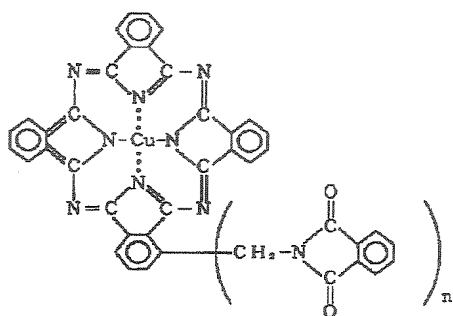
【0111】その他の着色顔料として、シアン用着色顔料としては、C. I. ピグメントブルー2, 3, 15, 16, 17、C. I. バットブルー6、C. I. アシッドブルー45又は化3式で示される構造を有するフタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1~5個置換した銅フタロシアニン顔料等である。

【0112】

(12)

特開平08-278662

【化1】



n=1~5

【0113】イエロー用着色顔料としては、C. I. ピグメントイエロー-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 23, 65, 73, 83, C. I. バットイエロー-1, 3, 20等が挙げられる。

【0114】尚、着色剤の使用量は結着樹脂100重量部に対して、0.1~60重量部好ましくは0.5~50重量部である。

【0115】本発明に用いられる負帯電性流動化剤としては、着色剤含有樹脂粒子に添加することにより、流動性が添加前後を比較すると増加し得るものであれば、どのようなものでも使用可能である。例えば、フッ化ビニリデン微粉末、ポリテトラフルオロエチレン微粉末等の

AEROSIL (日本アエロジル社)

Ca-O-SiL (CABOT Co. 社)

Wacker HDK N 20

(WACKER-CHEMIE GMBH社)

D-C Fine Silica (ダウコーニングCo. 社)

Fransol (Fransil社)

【0121】さらには、該ケイ素ハロゲン化合物の気相酸化により生成されたシリカ微粉末に疎水化処理した処理シリカ微粉末を用いることがより好ましい。該処理シリカ微粉末において、メタノール滴定試験によって測定された疎水化度が30~80の範囲の値を示すようにシ

フッ素系樹脂粉末、湿式製法シリカ、乾式製法シリカ等の微粉末シリカ、それらシリカをシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコンオイル等により表面処理を施した処理シリカ等がある。

【0116】好ましい流動化剤としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された微粉末であり、いわゆる乾式法シリカ又はヒュームドシリカと称されるもので、従来公知の技術によって製造されるものである。例えば、四塩化ケイ素ガスの酸水素塩中における熱分解酸化反応を利用するもので、基礎となる反応式は次の様なものである。

【0117】



【0118】また、この製造工程において、例えば塩化アルミニウム又は塩化チタン等他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによってシリカと他の金属酸化物の複合微粉末を得ることも可能であり、それらも包含する。その粒径は、平均の一次粒径として、0.001~2μmの範囲内であることが望ましく、特に好ましくは、0.002~0.2μmの範囲内のシリカ微粉末を使用するのが良い。

【0119】本発明に用いられるケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された市販のシリカ微粉末としては、例えば以下の様な商品名で市販されているものがある。

【0120】

130  
200  
300  
380  
TT600  
MOX170  
MOX80  
COK84  
M-5  
MS-7  
MS-75  
HS-5  
EH-5  
V15  
N20E  
T30  
T40

リカ微粉末を処理したものが特に好ましい。

【0122】疎水化方法としては、シリカ微粉末と反応あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物等で化学的に処理することによって付与される。好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成され

(13)

特開平08-278662

たシリカ微粉体を有機ケイ素化合物で処理する。

【0123】そのような有機ケイ素化合物の例は、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、ブロムメチルジメチルクロルシラン、 $\alpha$ -クロルエチルトリクロルシラン、 $\rho$ -クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1, 3-ジ

ビニルテトラメチルジシロキサン、1, 3-ジフェニルテトラメチルジシロキサンおよび1分子当たり2から12個のシロキサン単位を有し末端に位置する単位にそれぞれ1個宛のSiに結合した水酸基を含有するジメチルポリシロキサン等がある。これらは1種あるいは2種以上の混合物で用いられる。

【0124】本発明に用いられる流動化剤として、前述した乾式法シリカを、次に挙げるアミノ基を有するカップリング剤或いは、シリコーンオイルで処理したものを本発明の目的を達成する為に必要に応じて用いてもかまわ

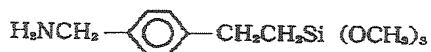
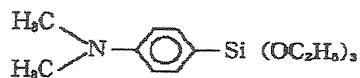
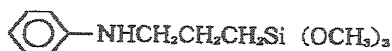
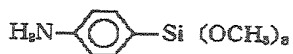
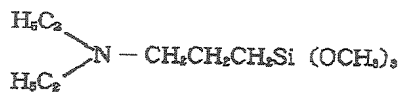
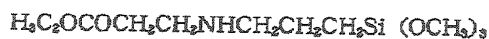
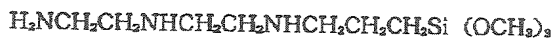
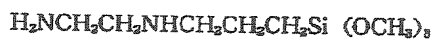
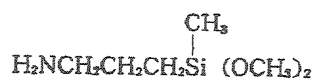
【0125】

【化2】

10

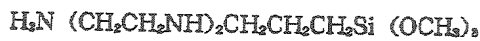
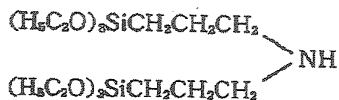
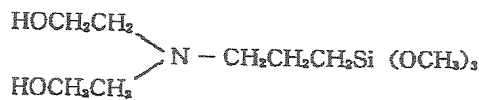
(14)

特開平08-278662



(15)

特開平08-278662



【0127】シリコンオイルとしては一般に次式の側鎖にアミノ基を有する部分構造を具備しているアミノ変性シリコンオイルなどが用いられる。

【0128】

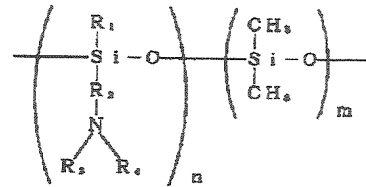
商品名	25℃における粘度 (cPs)	アミン当量
SF8417 (トーレ・シリコン社製)	1200	3500
KF393 (信越化学社製)	60	360
KF857 (信越化学社製)	70	830
KF860 (信越化学社製)	250	7600
KF861 (信越化学社製)	3500	2000
KF862 (信越化学社製)	750	1900
KF864 (信越化学社製)	1700	3800
KF865 (信越化学社製)	90	4400
KF369 (信越化学社製)	20	320
KF383 (信越化学社製)	20	320
X-22-3680 (信越化学社製)	90	8800
X-22-380D (信越化学社製)	2300	3800
X-22-3801C (信越化学社製)	3500	3800
X-22-3810B (信越化学社製)	1300	1700

【0132】なお、アミン当量とは、アミン1個あたりの当量(g/equiv)で、分子量を1分子あたりのアミン数で割った値である。

【0133】本発明に用いられる流動化剤は、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が30m<sup>2</sup>/g以上、好ましくは50m<sup>2</sup>/g以上のものが良好な結果を与える。トナー100重量部に対して流動化剤0.01~8重量部、好ましくは0.1~4重量部使用するのが良い。

【0134】本発明の静電荷像現像用トナーを作製するには結着樹脂、着色剤及び/又は磁性体、荷電制御剤またはその他の添加剤を、ヘンシェルミキサー、ボールミルの如き混合機により充分混合し、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融、捏和及び練肉し

【化4】



【0129】(ここでR<sub>1</sub>は水素、アルキル基、アリール基、又はアルコキシ基を表わし、R<sub>2</sub>はアルキレン基、フェニレン基を表わし、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は水素、アルキル基或いはアリール基を表わす。但し、上記アルキル基、アリール基、アルキレン基、フェニレン基はアミンを含有していても良いし、また帯電性を損ねない範囲でハロゲン等の置換基を有していても良い。m及びnは正の整数を示す。)

【0130】そのようなアミノ基を有するシリコンオイルとしては例えば以下のものがある。

【0131】

25℃における粘度 (cPs)	アミン当量
1200	3500
60	360
70	830
250	7600
3500	2000
750	1900
1700	3800
90	4400
20	320
20	320
90	8800
2300	3800
3500	3800
1300	1700

て樹脂類を互いに相溶せしめ、熔融混練物を冷却固化後に固化物を粉碎し、粉碎物を分級して本発明のトナーを得ることができる。

【0135】さらに、流動化剤とトナーをヘンシェルミキサーの如き混合機により充分混合し、トナー粒子表面に添加剤を有する本発明の静電荷像現像用現像剤を得ることができる。

【0136】本発明のトナーのレオロジー特性の測定及びその他の物性の測定方法を以下に示す。

【0137】(1) トナー及び結着樹脂のレオロジー特性の測定

粘弾性測定装置(レオメーター) RDA-11型(レオメトリックス社製)を用いて測定を行う。

【0138】測定治具 : 弾性率が高い場合には直径



(16)

特開平08-278662

7. 9mm、弾性率が低い場合には直径25mmのバレルプレートを使用する。

【0139】測定試料 : トナーまたは結着樹脂を加熱、熔融後に直径約8mm、高さ2~5mmの円柱状試料または直径約25mm、厚さ2~3mmの円盤状試料に成型して使用する。

【0140】測定周波数 : 6.28ラジアン/秒

【0141】測定歪の設定 : 初期値を0.1%に設定し、自動測定モードにて測定を行う。

【0142】試料の伸長補正 : 自動測定モードにて調整。

【0143】測定温度 : 25℃より150℃まで毎分1℃の割合で昇温する。

【0144】(2) ワックスの融点測定  
示差熱分析測定装置(DSC測定装置)、DSC-7  
(パーキンエルマー社製)を用いてASTM D3418-82に準じて測定する。

【0145】測定試料は2~10mg、好ましくは5mgを精密に秤量する。

【0146】これをアルミバンに入れ、リファレンスとして空のアルミバンを用い、測定温度範囲30~200℃の間で、昇温速度10℃/minで常温常湿下で測定を行う。

【0147】この昇温過程で、温度40~170℃の範囲におけるメインピークの吸熱ピークが得られる。

【0148】この吸熱ピークの温度をもってワックスの融点とする。もし、メインピーク近傍の温度にサブピークもしくはショルダーが観察される等、ワックスの融点を決定しがたい場合には、このワックスを含有するトナーを測定試料としてワックス同様の方法により吸熱ピーク温度を測定し、メインピークの温度をもってワックスの融点とする。

【0149】(3) 結着樹脂及びトナーのガラス転移温度(Tg)の測定

示差熱分析測定装置(DSC測定装置)、DSC-7  
(パーキンエルマー社製)を用いてASTM D3418-82に準じて測定する。

【0150】測定試料は5~20mg、好ましくは10mgを精密に秤量する。

【0151】これをアルミバンに入れ、リファレンスとして空のアルミバンを用い、測定温度範囲30~200℃の間で、昇温速度10℃/minで常温常湿下で測定を行う。

【0152】この昇温過程で、温度40~100℃の範囲におけるメインピークの吸熱ピークが得られる。

【0153】このときの吸熱ピークが出る前と出た後のベースラインの中間点の線と示差熱曲線との交点を本発明におけるガラス転移温度Tgとする。

【0154】(4) ワックスの分子量分布の測定

(GPC測定条件) 装置: GPC-150C (ウォータ

ーズ社)

カラム: GMH-HT30cm2連(東ソー社製)

温度: 135℃

溶媒: o-ジクロロベンゼン(0.1%アイオノール添加)

流速: 1.0ml/min

試料: 0.15%の試料を0.4ml注入

【0155】以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。さらに、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式でポリエチレン換算することによって算出される。

【0156】(5) 結着樹脂の分子量分布の測定  
GPCによるクロマトグラムの分子量は次の条件で測定される。

【0157】すなわち、40℃のヒートチャンバー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてTHF(テトラヒドロフラン)を毎分1mlの流速で流す。試料が樹脂の場合は、樹脂をロールミルで素通し(130℃, 15分)したものを用いる。また、試料が現像剤の場合は、現像剤をTHFに溶解後0.2μmフィルターで濾過し、その濾液を試料として用いる。試料濃度として0.05~0.6重量%に調整した樹脂のTHF試料溶液を50~200μl注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作製された検量線の対数値とカウント数との関係から算出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば、Pressure Chemical Co. 製あるいは、東洋ソーダ工業社製の分子量が $6 \times 10^2$ ,  $2.1 \times 10^3$ ,  $4 \times 10^3$ ,  $1.75 \times 10^4$ ,  $5.1 \times 10^4$ ,  $1.1 \times 10^5$ ,  $3.9 \times 10^5$ ,  $8.6 \times 10^5$ ,  $2 \times 10^6$ ,  $4.48 \times 10^6$ のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。また、検出器にはRI(屈折率)検出器を用いる。

【0158】なお、カラムとしては、 $10^3 \sim 2 \times 10^6$ の分子量領域を適確に測定するために、市販のポリスチレンゲルカラムを複数組合せるのが良く、例えば、Waters社製のμ-styragel 500,  $10^3$ ,  $10^4$ ,  $10^5$ の組合せや、昭和電工社製のshodex KA-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807の組合せが好ましい。

【0159】(6) トナーの帯電量の測定(図1)  
現像器現像担持体上からサンプリングした現像剤を秤量後、底に500メッシュ(磁性粒子の通過しない大きさに適宜変更可能)の導電性スクリーン3のある金属製の測定容器2に測定サンプルを入れ金属製のフタ4をする。このときの測定容器2全体の重量を秤りW<sub>1</sub>(g)とする。次に、吸引機1(測定容器2と接する部分は少

(17)

特開平08-278662

なくとも絶縁体)において、吸引口7から吸引し風量調節弁6を調整して真空計5の圧力を250mmAqとする。この状態で充分(約2分間)吸引を行ないトナーを吸引除去する。このときの電位計9の電位をV(ボルト)とする。ここで8はコンデンサーであり容量をC( $\mu$ F)とする。また、吸引後の測定容器全体の重量を秤り $W_2$ (g)とする。この摩擦帯電量T( $\mu$ C/g)は下式の如く計算される。

$$[0160] \quad T(\mu C/g) = (C \times V) / (W_1 - W_2)$$

[0161]

【実施例】以下、実施例によって本発明を説明する。

#### [0162] 高分子量樹脂組成物の製造

【製造例1】0.1重量%のポリビニルアルコールを含む脱イオン水200重量部を、還流管、撹拌機、温度計を備えた反応容器に投入した。次に、スチレン68重量部、アクリル酸n-ブチル27重量部、マレイン酸モノブチル5重量部及びt-アミルパーオキシ2-エチルヘキサノエート0.2重量部からなるモノマー混合液を撹拌下、反応容器に投入し、懸濁液を調製した。その状態で約30分間窒素ガスを導入し脱気した後に撹拌下、徐々に加熱し反応容器を約75℃まで昇温してその温度で20時間反応を行なった。つぎに反応容器を95℃まで昇温しさらに1時間反応し、室温まで冷却し反応を終了した。得られた懸濁樹脂粒子は濾別し、水洗、乾燥した。

【0163】これを本発明の高分子量樹脂組成物H-1とする。

【0164】H-1の $\tan \delta$ を測定するにあたっては、まずH-1を150℃に温調された真空乾燥器に入れ、減圧下で約15時間乾燥してH-1に残存している未反応モノマーを完全に除去した。次にこの真空乾燥したH-1を加熱、溶融して直径約8mm、高さ3mmの円柱状試料を作製し、常法に従って直径7.9mmのセレイテッド型パラレルプレート上に固定し、貯蔵弾性率及び損失弾性率の温度依存性を測定することにより損失正接( $\tan \delta$ )が極大となる温度及び極小となる温度を求めた。極大となる温度( $T_{PH}$ )は67.7℃、極小となる温度( $T_{VH}$ )は114.2℃であった。 $\tan \delta$ の測定結果を図2に示す。

【0165】また、H-1はGPC測定より重量平均分子量( $M_w$ )=76.3万、数平均分子量( $M_n$ )=30.5万、 $M_w/M_n=2.5$ であり、DSC測定より $T_g=54.9$ ℃であった。

【0166】(製造例2)モノマー組成物をスチレン80重量部及びアクリル酸n-ブチル20重量部とし、重合開始剤をラウロイルパーオキサイド0.2重量部とし反応温度を78℃とした以外は実施例1と同様にして本発明の高分子量樹脂組成物H-2を得た。 $T_{PH}$ は76.5℃、 $T_{VH}$ は123.5℃であった。

【0167】(製造例3)モノマー組成物をスチレン70重量部及びアクリル酸n-ブチル30重量部とし、重合開始剤を2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.4重量部とし反応温度を85℃とした以外は実施例2と同様にして本発明の高分子量樹脂組成物H-3を得た。 $T_{PH}$ は70.5℃、 $T_{VH}$ は116.6℃であった。

【0168】(製造例4)連鎖移動剤としてn-ドデシルメルカプタン0.3重量部をモノマーに添加した以外は製造例1と同様にして本発明の高分子量樹脂組成物H-4を得た。 $T_{PH}$ は73.2℃、 $T_{VH}$ は127.3℃であった。

【0169】(製造例5)重合開始剤を2,2-ビス(4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン0.1重量部とし、反応温度を87℃とした以外は製造例1と同様にして本発明の高分子量樹脂組成物H-5を得た。 $T_{PH}$ は71.0℃、 $T_{VH}$ は117.6℃であった。また、 $M_w=143$ 万、 $M_n=21$ 万8000、 $M_w/M_n=6.6$ であった。

【0170】(製造例6)重合開始剤を2,2-ビス(4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン0.1重量部とし、反応温度を87℃とした以外は製造例2と同様にして本発明の高分子量樹脂組成物H-6を得た。 $T_{PH}$ は74.8℃、 $T_{VH}$ は118.4℃であった。

【0171】(製造例7)表1に示す低融点ワックスW L-2の9重量部を微粉砕してモノマー組成物に添加し分散状態にした以外は製造例1と同様にして、ワックスを含有する本発明の高分子量樹脂組成物H-7を得た。

【0172】(製造例8)表1に示す低融点ワックスW L-2の6重量部及び表2に示す高融点ワックスW H-1の6重量部を微粉砕してモノマー組成物を添加し分散状態にした以外は製造例1と同様にして、ワックスを含有する本発明の高分子量樹脂組成物H-8を得た。

【0173】(製造例9)表2に示す高融点ワックスW H-1の9重量部を微粉砕してモノマー組成物に添加し分散状態にした以外は製造例1と同様にして、ワックスを含有する本発明の高分子量樹脂組成物H-9を得た。

#### 【0174】低分子量樹脂組成物の製造例

(製造例10)キシレン200重量部を、還流管、撹拌機、温度計及び滴下装置を備えた反応容器に投入した後に加熱し、キシレンを還流させる。

【0175】還流下でスチレン85重量部、アクリル酸n-ブチル15重量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド5重量部及びキシレン100重量部からなるモノマー混合液を6時間かけて一定量ずつ連続的に滴下した。滴下終了後、さらに2時間還流して重合反応を終了し、本発明の低分子量樹脂組成物L-1のキシレン溶液を得た。

【0176】減圧下、キシレンを留去することによりL-1の固形物を取り出した。製造例1と同様にして $\tan$

(18)

特開平08-278662

$\delta$ が極大となる温度 ( $T_{PL}$ ) 及び極小となる温度 ( $T_{VL}$ ) を測定したところ、 $T_{PL}=76.8^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{VL}=87.0^{\circ}\text{C}$ であった。

【0177】また、L-1は $M_w=12000$ 、 $M_n=7300$ 、 $M_w/M_n=1.6$ であり、 $T_g=64.3^{\circ}\text{C}$ であった。

【0178】(製造例11) モノマーをスチレン、アクリル酸 $n$ -ブチル、マレイン酸モノブチルにした以外は製造7と同様にして本発明の低分子量樹脂組成物L-2を得た。 $T_{PL}$ は $75.8^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{VL}$ は $88.1^{\circ}\text{C}$ であった。

【0179】(製造例12) オートクレーブ内にキシレン200重量部を投入し、窒素ガスを導入して充分に脱気する。次に容器を密閉して $190\sim 200^{\circ}\text{C}$ まで加熱しその温度を保持しつつスチレン80重量部、アクリル酸 $n$ -ブチル20重量部及びジ-tert-ブチルパーオキサイド1.5重量部からなるモノマー混合溶液を6時間かけて一定量ずつ連続的に滴下した。滴下終了後、さらに2時間その温度を保持して重合反応を終了した。これを本発明の低分子量樹脂組成物L-3とする。 $T_{PL}$ は $74.4^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{VL}$ は $85.6^{\circ}\text{C}$ であった。 $\tan\delta$ の測定結果を図3に示す。

【0180】(製造例13) 表1に示す低融点ワックスWL-2の14重量部を微粉碎して反応溶媒であるキシレン中に添加した以外は製造例10と同様にして、ワックスを含有する本発明の低分子量樹脂組成物L-4を得た。

【0181】(製造例14) 表1に示す低融点ワックスWL-2の8重量部及び表2に示す高融点ワックスWH-1の8重量部を微粉碎して反応溶媒であるキシレン中に添加した以外は製造例10と同様にして、ワックスを含有する本発明の低分子量樹脂組成物L-5を得た。

【0182】(製造例15) 表2に示す高融点ワックスWH-1の14重量部を微粉碎して反応溶媒であるキシレン中に添加した以外は製造例10と同様にして、ワックスを含有する本発明の低分子量樹脂組成物L-6を得た。

#### 【0183】トナー用樹脂組成物の製造

(製造例16) 製造例1で得た高分子量樹脂組成物H-1を製造例12で得た低分子量樹脂組成物L-3のキシレン溶液中に添加し、攪拌しながら加熱することにより均一な溶液を得た。その後、減圧下キシレンを留去することにより本発明のトナー用樹脂組成物B-1を得た。

【0184】製造例1と同様にして、未反応モノマー及びキシレンを完全に除去して $\tan\delta$ が極大となる温度 ( $T_{PB}$ ) 及び極小となる温度 ( $T_{VB}$ ) を測定したところ、 $T_{PB}=70.0^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{VB}=125.0^{\circ}\text{C}$ であり、 $90\sim 110^{\circ}\text{C}$ にかけてショルダーを有することを確認した。測定結果を図4に示す。

本発明のトナー用樹脂組成物B-1

【0185】また、B-1は $M_w=215000$ 、 $M_n=6100$ 、 $M_w/M_n=35.2$ であり、 $T_g=59.6^{\circ}\text{C}$ であった。

【0186】(製造例17) 高分子量樹脂組成物H-1と低分子量樹脂組成物L-3を混合する際に、表1に示す低融点ワックスWL-3の5重量部及び表2に示す高融点ワックスWH-4の2重量部を添加した以外は製造例16と同様にして、本発明のトナー用樹脂組成物B-2を得た。

【0187】(製造例18) 高分子量樹脂組成物H-2と低分子量樹脂組成物L-1を用いた以外は製造例16と同様にして、本発明のトナー用樹脂組成物B-3を得た。

【0188】(製造例19) 高分子量樹脂組成物H-2と低分子量樹脂組成物L-1を混合する際に、表1に示す低融点ワックスWL-1の2重量部及び表2に示す高融点ワックスWH-2の2重量部を添加した以外は製造例16と同様にして、本発明のトナー用樹脂組成物B-4を得た。

【0189】(製造例20~24) 表3に示す高分子量樹脂組成物、低分子量樹脂組成物及びワックスを用いた以外は製造例16又は17と同様にして、本発明のトナー用樹脂組成物B-5~B-9を得た。

#### 【0190】比較用高分子量樹脂組成物の製造

モノマーをスチレン65重量部及びアクリル酸 $n$ -ブチル35重量部とし、重合開始剤を $t$ -アミルパーオキシ2-エチルヘキサノエート3重量部にした以外は製造例1と同様にして懸濁重合反応を行なうことにより、 $T_{PH}=53.7^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{VH}=92.4^{\circ}\text{C}$ の比較用高分子量樹脂組成物RH-1を得た。

#### 【0191】比較用低分子量樹脂組成物の製造

モノマーをスチレン100重量部とし、重合開始剤をジ-tert-ブチルパーオキサイド1.5重量部とした以外は製造例10と同様にしてキシレン中で溶液重合反応を行なうことにより、 $T_{PL}=107.3^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{VL}=119.8^{\circ}\text{C}$ の比較用低分子量樹脂組成物RL-1を得た。

#### 【0192】比較用トナー樹脂組成物の製造

(比較製造例1) 比較用高分子量樹脂組成物RH-1及び比較用低分子量樹脂組成物RL-1を用いた以外は製造例16と同様にしてキシレン溶液中で混合することにより、 $T_{PB}=58.9^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{VB}=104.3^{\circ}\text{C}$ である比較用トナー用樹脂組成物RB-1を得た。

【0193】(比較製造例2) 表1に示す比較用低融点ワックスRWL-1の5重量部及び比較用高融点ワックスRWH-1の2重量部をキシレン中に添加した以外は比較製造例1と同様にして混合することにより、比較用トナー用樹脂組成物RB-2を得た。

【0194】[実施例1]

100重量部

(19)

特開平08-278662

磁性体

モノアゾ金属錯体

WL-3約71重量%及びWH-4約29重量%からなる

ワックス溶融混合物の粉砕品

100重量部

2重量部

7重量部

(ワックス溶融混合物とは低融点ワックス及び高融点ワックスを加熱溶融した溶液状態で混合して均一化したものであり、本発明のトナーに好ましく用いられる。典型的なDSC測定による吸熱パターンを図5に示す。)

【0195】上記材料をヘンシェルミキサーで前混合した後、130℃で二軸混練押出機によって溶融混練を行なった。混練物を放冷後、カッターミルで粗粉砕した後、ジェット気流を用いた微粉砕機を用いて粉砕し、更に風力分級機を用いて分級し、重量平均粒径6.7 $\mu$ mの磁性トナーを得た。この磁性トナー100重量部に

対し、疎水性乾式シリカ(BET200m<sup>2</sup>/g)1.0重量部をヘンシェルミキサーにて外添添加して本発明のトナー(1)とした。

【0196】ワックスの分散性を評価するために上記磁性トナーを光学顕微鏡に偏光板をとりつけて低倍率で観察したところ、遊離したワックスの存在を示す輝点は視野に7~8点みられるだけであり良好であった。

【0197】このトナーを用いてGP-55デジタル複写機(キヤノン製)を用いて10万枚の連続画出し耐久を行なったところ、画像濃度は耐久初期(1~10枚目)で1.38、10万枚耐久終了時点で1.42とほとんど変化せず、ライン画像の飛散、太り等の画質変化もなく良好であった。また、10万枚耐久終了時点で感光ドラム上を詳細に観察したところ、遊離したワックスの付着もみられず感光ドラム表面にも目立つ損傷はみられなかった。画像上にも感光ドラム表面の損傷に起因すると推定される画像欠陥はなかった。

【0198】次にNP-6060複写機(キヤノン製)の定着器をとりはずし、ニップ約3.5mmに調整し外部駆動装置をとりつけ150mm/秒で定着ローラーを回転させ、温度制御装置をとりつけて、100~250

本発明のトナー用樹脂組成物B-2

磁性体

イミダゾール誘導体

WL-1の50重量%及びWH-2の50重量%からなる

ワックス溶融混合物の粉砕品

100重量部

80重量部

2重量部

4重量部

【0205】上記材料をヘンシェルミキサーで前混合した後、130℃で二軸混練押出機によって溶融混練を行なった。混練物を放冷後、カッターミルで粗粉砕した後、ジェット気流を用いた微粉砕機を用いて粉砕し、更に風力分級機を用いて分級し、重量平均粒径6.4 $\mu$ mの磁性トナーを得た。この磁性トナー100重量部に

対し、疎水性乾式シリカ(BET200m<sup>2</sup>/g)1.0重量部をヘンシェルミキサーにて外添添加して本発明のトナー(2)とした。

【0206】ワックスの分散性を評価するために上記磁

性の範囲で定着ローラーの温度を変えられる様に改造した。定着テストは温度3~5℃に制御された恒温槽内で実施し、定着ローラーが槽内温度と一致したのを確認後に電源を投入し、上部ローラー(加熱ローラー)が130℃に達した直後に定着テストを行なった。この時点で下部ローラー(加圧ローラー)の温度は約100℃であった。次にヒーターに通電された状態で定着ローラーを20分間回転しつづけて定着テストを行なった。下部ローラー(加圧ローラー)の温度は約110℃であった。

【0199】次に、この状態で連続して複写紙(75g/m<sup>2</sup>)を20~30枚/分の割合で150枚定着器に通紙し、その直後に定着テストを実施した。

【0200】以上の様な定着テストの結果、電源投入直後で17%、20分後で12%、また、転写紙を150枚通紙した直後でも23%と実用上問題ないレベルであった。また、50℃に温度制御された恒温槽内に7日間放置して耐ブロッキング性試験を行なったところ、軽微な凝集はみられたもののすぐにはぐれ流動性を回復し良好であった。

【0201】DSCを用いてこの現像剤の結着樹脂のガラス転移温度(Tg)及びワックスの融点を観察したところ、Tgは58.8℃とほとんど低下せず、低融点ワックス及び高融点ワックスはそれぞれワックス単独で測定した融点とほぼ同じ融点を有する事を確認した。

【0202】[実施例2]トナー用樹脂組成物としてB-2を用いた以外は実施例1と同様にして本発明のトナー(2)を得た。

【0203】本発明のトナーを実施例1と同様に評価したところ、表4に示す様に良好な結果が得られた。

【0204】[実施例3]

性トナーを光学顕微鏡に偏光板をとりつけて低倍率で観察したところ、遊離したワックスの存在を示す輝点は視野に7~8点みられるだけであり良好であった。

【0207】このトナーを用いてNP-4835複写機(キヤノン製)を用いて10万枚の連続画出し耐久を行なったところ、画像濃度は耐久初期(1~10枚目)で1.42、10万枚耐久終了時点で1.43とほとんど変化せず、ライン画像の飛散、太り等の画質変化もなく良好であった。また、10万枚耐久終了時点で感光ドラム上を詳細に観察したところ、遊離したワックスの付着

(20)

特開平08-278662

もみられず感光ドラム表面にも目立つ損傷はみられなかった。画像上にも感光ドラム表面の損傷に起因すると推定される画像欠陥はなかった。

【0208】次にNP-6060複写機（キヤノン製）の定着器をとりはずし、ニップ約6mmに調整し外部駆動装置をとりつけ200mm/秒で定着ローラーを回転させ、温度制御装置をとりつけて、100～250℃の範囲で定着ローラーの温度を変えられる様に改造した。定着テストは温度3～5℃に制御された恒温槽内で実施し、定着ローラーが槽内温度と一致したのを確認後に電源を投入し、上部ローラー（加熱ローラー）が140℃に達した直後に定着テストを行なった。この時点で下部ローラー（加圧ローラー）の温度は約100℃であった。次にヒーターに通電された状態で定着ローラーを20分間回転しつづけて定着テストを行なった。下部ローラー（加圧ローラー）の温度は約120℃であった。

【0209】次に、この状態で連続して複写紙（75g/m<sup>2</sup>）を40～50枚/分の割り合いで150枚定着器に通紙し、その直後に定着テストを実施した。

【0210】以上の様な定着テストの結果、電源投入直後で16%、20分後で12%、また、転写紙を150

枚通紙した直後でも23%と実用上問題ないレベルであった。また、50℃に温度制御された恒温槽内に7日間放置して耐ブロッキング性試験を行なったところ、軽微な凝集はみられたもののすぐにはぐれ流動性を回復し良好であった。

【0211】DSCを用いてこの現像剤の結着樹脂のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）及びワックスの融点を観察したところ、T<sub>g</sub>は59℃とほとんど低下せず、低融点ワックス及び高融点ワックスはそれぞれワックス単独で測定した融点とほぼ同じ融点を有する事を確認した。

【0212】[実施例4] トナー用樹脂組成物としてB-4を用いた以外は実施例3と同様にして本発明のトナー（4）を得た。

【0213】本発明のトナーを実施例3と同様に評価したところ、表4に示す様に良好な結果が得られた。

【0214】[実施例5～7] 表4に示す様なトナー用樹脂組成物及びワックスを用いて実施例1と同様にして本発明のトナー（5）～（7）を製造し、性能を評価した。いずれも良好な結果であった。

【0215】[比較例1]

比較用トナー用樹脂組成物RB-1	100重量部
磁性体	100重量部
モノアゾ金属錯体	2重量部
RWL-1約71重量%及びRWH-1 29重量%からなるワックス溶融混合物の粉砕品	7重量部

（典型的なDSC測定による吸熱パターンを図6に示す。）

【0216】上記材料を用いた以外は実施例1と同様にして比較用トナー（1）を得た。トナーの性能を評価した結果を表4に示す。

【0217】[比較例2] 比較用樹脂組成物RB-2を用いた以外は実施例2と同様にして比較用トナー（2）を得た。トナーの性能を評価した結果を表4に示す。

【0218】

【表1】

低融点ワックスの物性

ワックス	T <sub>m</sub> (℃)	Mw	Mw/Mn	置換基	
				有・無	種類
WL-1	77	460	1.5	無	—
WL-2	65	420	1.4	無	—
WL-3	70	430	1.4	無	—
WL-4	88	610	1.7	有	水酸基
WL-5	78	480	2.2	無	—
WL-6	84	530	1.9	有	カルボキシ基
比較用 RWL-1	44	320	2.6	無	—

【0219】

【表2】

(21)

特開平08-278662

高融点ワックスの物性

ワックス	T <sub>m</sub> (°C)	Mw	Mw/Mn	置換基	
				有・無	種類
WH-1	107	980	1.9	無	—
WH-2	134	8800	1.2	無	—
WH-3	125	4530	1.3	無	—
WH-4	112	980	1.6	有	水酸基
WH-5	129	7270	1.5	無	—
WH-6	103	1060	1.4	有	カルボキシ基
比較用 RWH-1	89	730	3.6	無	—

[0220]

[表3]

製造例	トナー用 樹脂組成物	高融点ワックス 樹脂組成物 (重量%)	低融点ワックス (重量部)	高融点ワックス (重量部)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	式(1)	式(2)	式(3)	式(4)	tan δ (25°C) ワックス-0有無
16	B-1	H-1 (30%)	L-3 (70%)	—	—	70.0	125.0	0.05	○	—	有
17	B-2	H-1 (30%)	L-3 (70%)	WL-3 (5部)	WH-4 (2部)	—	—	—	—	0.6	13
18	B-3	H-2 (25%)	L-1 (75%)	—	—	73.1	195.7	4.7	○	—	有
19	B-4	H-2 (25%)	L-1 (75%)	WL-1 (2部)	WH-2 (2部)	—	—	—	—	3.9	1.7
20	B-5	H-5 (30%)	L-3 (70%)	—	—	71.0	117.6	2.1	○	—	有
21	B-6	H-6 (30%)	L-3 (70%)	WL-2 (3部)	WH-1 (4部)	—	—	—	—	6.0	10.6
22	B-7	H-4 (40%)	L-2 (60%)	—	—	72.8	132.1	2.2	○	—	有
23	B-8	H-1 (30%)	L-4 (70%)	—	—	88.8	128.6	3.25	○	—	有
24	B-9	H-5 (23%)	L-3 (77%)	—	—	77.3	138.2	1.75	○	—	有
比較 製造例1	RB-1	RH-1 (30%)	RL-1 (70%)	—	—	58.9	104.3	21.6	×	—	無
2	RB-2	RH-1 (30%)	RL-1 (70%)	RWL-1 (2部)	RWH-1 (5部)	—	—	21.6	×	14.9	15.3

[0221]

[表4]

(22)

特開平08-278662

トナーの評価結果

実施例	トナー組成物	ワックス		面像濃度		140℃定着性			200℃ 耐付性 (50%,10)	ワックス 分散性	式(3)	式(4)	T <sub>m</sub> (℃)	T <sub>tr</sub> (℃)
		炭酸塩 (重量部)	炭酸塩 (重量部)	初期	耐久後	電源投入 直後	15分後	20分後						
1	B-1	VL-3 (5部)	VB-4 (2部)	トナー 製造時	1.38	1.42	77/4	77/5	77/4	77/4	0.6	1.3	89.0	121.3
2	B-2	VL-3 (5部)	VB-4 (2部)	トナー 製造時	1.40	1.45	5	5	5	5	0.6	1.3	89.3	123.4
3	B-3	VL-1 (2部)	VB-2 (2部)	トナー 製造時	1.42	1.43	4	5	4	4	3.9	1.7	70.6	129.7
4	B-4	VL-1 (2部)	VB-2 (2部)	トナー 製造時	1.45	1.45	5	5	5	4	3.9	1.7	71.4	131.0
5	B-5	VL-2 (3部)	VB-1 (4部)	トナー 製造時	1.40	1.41	4	4	8	4	8.0	10.6	67.7	113.6
6	B-6	VL-2 (3部)	VB-1 (4部)	トナー 製造時	1.42	1.44	4	5	4	5	6.0	10.6	68.9	115.1
7	B-7	VL-5 (3部)	VB-6 (3部)	トナー 製造時	1.37	1.39	4	4	4	4	7.8	20.0	66.3	122.6
比較例1	RB-1	RVL-1 (5部)	RVB-1 (2部)	トナー 製造時	1.08	1.12	1	2	2	1	14.9	15.3	53.2	97.8
2	RB-2	RVL-1 (5部)	RVB-1 (2部)	トナー 製造時	1.12	1.21	2	2	2	1	14.9	15.3	53.5	98.2

【0222】表4中の評価ランクは次の通りである。

【0223】(低温定着性評価)

- ランク5…濃度低下率 0～5%  
 ランク4…濃度低下率 5～10%  
 ランク3…濃度低下率 11～20%  
 ランク2…濃度低下率 21～40%  
 ランク1…濃度低下率 41%以上

【0224】(耐オフセット性評価)

- ランク5…発生せず  
 ランク4…ごく軽微  
 ランク3…軽微  
 ランク2…明瞭  
 ランク1…紙がまきつく

【0225】(耐ブロッキング性評価)

- ランク5…変化なし  
 ランク4…凝集体があるが、すぐにほぐれる

ランク3…ほぐれにくい

ランク2…流動性なし

ランク1…ケーキング

【0226】(ワックス分散性評価)

- ランク5…偏光板を通して輝点なし  
 ランク4…数個の輝点  
 ランク3…10数個の輝点  
 ランク2…ワックスのみからなる粒子がある  
 ランク1…多数のワックス粒子がある

【0227】

【発明の効果】本発明は定着性、耐オフセット性、耐ブロッキング性、流動性のいずれの性能にも優れ、特に多量のコピーを連続して一度にとっても初期より最後の1枚まで良好な定着性を発揮するものである。

【図面の簡単な説明】

50 【図1】トナーの摩擦帯電量の測定装置の説明図であ

(23)

特開平08-278662

る。

【図2】高分子量樹脂組成物の  $\tan \delta$  の測定結果の一例を示すグラフである。

【図3】低分子量樹脂組成物の  $\tan \delta$  の測定結果の一例を示すグラフである。

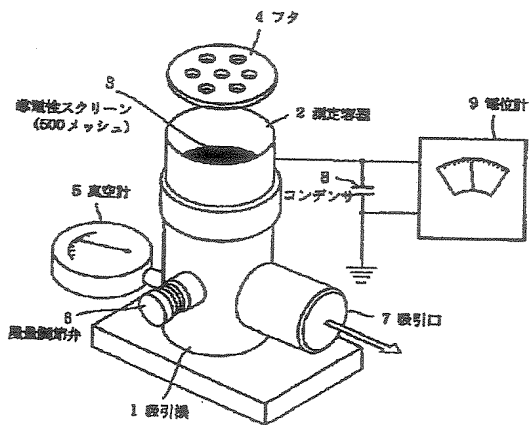
【図4】トナー用樹脂組成物の  $\tan \delta$  の測定結果の一例を示すグラフである。

例を示すグラフである。

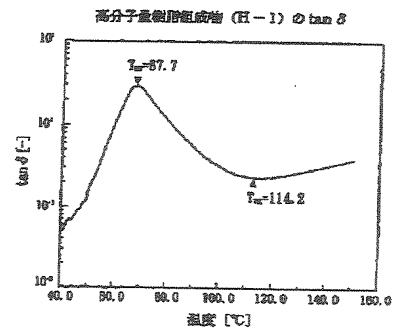
【図5】本発明のトナーに好ましく用いられるワックスのDSC吸熱パターンの一例を示すグラフである。

【図6】比較用トナーに用いた比較用ワックスのDSC吸熱パターンの一例を示すグラフである。

【図1】

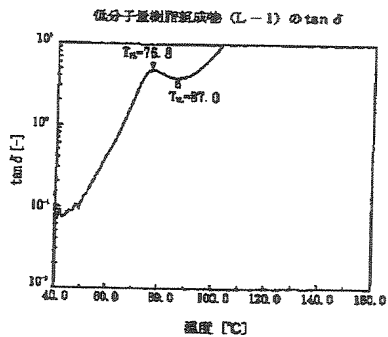
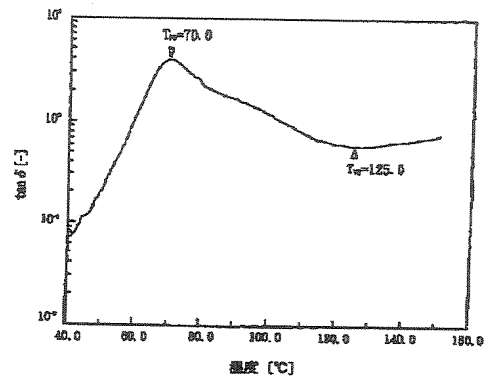


【図2】



【図4】

【図3】

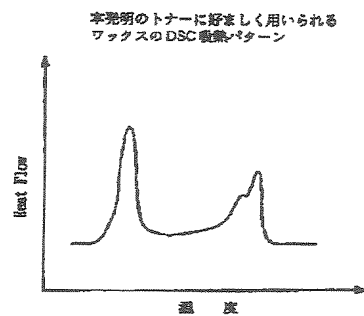
本発明のトナー用樹脂組成物 (B-1) の  $\tan \delta$ 



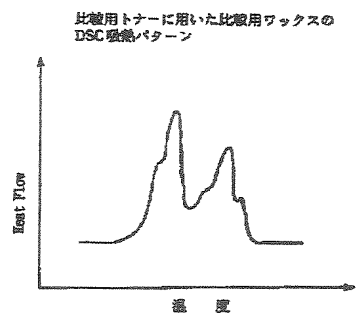
(24)

特開平08-278662

【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72) 発明者 小沼 努  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャ 20  
ノン株式会社内